

反応速度論に基づく炭酸化シミュレーションモデルの開発

石田 剛朗¹

¹宇部興産(株) 建設資材カンパニー 技術開発研究所 コンクリート研究グループ

本研究では、模擬細孔溶液中にCa/Si比の異なる合成C-S-Hを加えたものを、種々のCO₂ガス濃度環境に曝露することによるC-S-Hの炭酸化実験を行い、主要なセメント水和物であるC-S-Hの炭酸化性状に関して実験的な検討を行った。さらに、実験結果に基づき、C-S-Hの炭酸化反応モデル構築を試みた。C-S-Hは、炭酸化を受け、pHが平衡に近い状態まで低下してもその一部が残存するなど、他のセメント水和物には見られない特徴的な炭酸化挙動を示した。現時点では、単純な炭酸化反応速度式でC-S-Hの分解を表現することは難しく、残渣中のSiO₂量の定量方法の確立等を通じて、モデルの改善を図っていく必要がある。

キーワード：コンクリート、炭酸化、劣化予測、C-S-H、Ca/Si比

1. はじめに

中国地方は、過去に使用された海砂や凍結防止剤による塩害により、鉄筋腐食の進行した、あるいは進行しつつある鉄筋コンクリート構造物が多いと考えられる。また、炭酸化は鉄筋コンクリート構造物にとって避けることのできない劣化の一つであり、さらに塩害と炭酸化の複合劣化によってより鉄筋腐食の進行が促進されることも知られている。本研究は、将来的な塩害と炭酸化の複合劣化モデル構築を見据えて、反応速度論に基づくコンクリートの炭酸化シミュレーションモデル開発を目的とする。

コンクリートの炭酸化においては、埋設鉄筋の腐食に密接に関連した、細孔溶液のpHの低下（中性化）に関して特に多くの検討がなされてきたが、pHの低下挙動を詳細に検討するうえでは、炭酸化による種々のセメント水和物の分解性状を把握する必要がある。主要なセメント水和物であるC-S-Hはセメント硬化体中に占める割合が大きく、またCaの含有量も多い。すなわち、炭酸化反応を生じる際にはCO₂の消費量も多いため、炭酸化（中性化）進行に及ぼす影響も大きいと考えられる。しかしながら、一般的に、コンクリートの炭酸化においては、まずCa(OH)₂の炭酸化が進行した後にC-S-Hの炭酸化が生じるとされており、そのためか、C-S-Hの炭酸化を取り扱った研究は多くない。よって、C-S-Hの炭酸化性状に関しては未だ不明な点が多く、また炭酸化反応モデルの検証例となるような実験的検討も少ないのが現状である。

本研究では、模擬細孔溶液中にCa/Si比の異なる合成C-S-Hを加えたものを、種々のCO₂ガス濃度環境に曝露することによるC-S-Hの炭酸化実験を行い、C-S-Hの炭酸化性状に関して検討を行った。さらに、実験結果に基づき、C-S-Hの炭酸化反応モデル構築を試みた。

2. 実験概要

(1) 使用材料

C-S-Hには試薬のCa(OH)₂と高純度非晶質シリカを用いて、原料を所定のCa/Si比となるよう混合して合成したものを用いた。Ca/Siモル比の設定値は1.4、1.1、0.7であり、実測したH₂O/Siモル比はそれぞれ1.9、1.3、1.2である。以下、本報告ではCa/SiおよびH₂O/Siはすべてモル比を表すものとする。なお、Ca/Si比0.7および1.4は、合成の際に用いた原料物質が不純物として残留しないと考えられる、下限および上限のCa/Si比である。模擬細孔溶液の作製には試薬のNaOHを用いた。溶液のpHは13.2を目標値とし、活量を無視して目標pHにあたるNaOH量（25℃）を計算し、計量した試薬を純水に加えることにより作製した。

(2) 実験方法

プラスチック製の長方形容器に、模擬細孔溶液80mlと1.0gのC-S-Hを加え、これを試料とした。比較用として模擬細孔溶液のみの試料も作製した。試

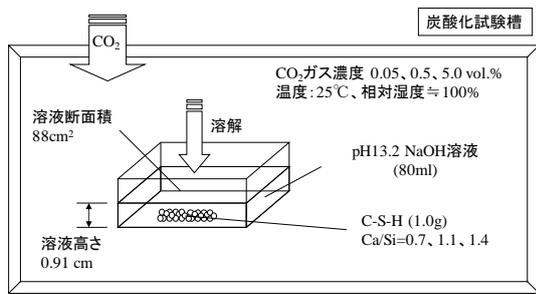


図-1 実験の概念図

料は作製後、直ちに所定の環境にて曝露を開始した。二酸化炭素ガス濃度は、促進環境（CO₂ガス濃度0.5, 5.0%）および室内環境（CO₂ガス濃度0.05%）として実験を行った。促進環境では炭酸ガス培養槽を使用し、室内環境では恒温恒湿槽を用いた。炭酸化試験槽内の相対湿度はほぼ100%、雰囲気温度は25°C一定とした。図-1に実験の概念図を示す。

所定の曝露時間が経過した後、ただちに吸引ろ過を行い、試料を溶液と残渣に分離した。ろ液に関してはpH電極によりpHを、原子吸光光度計によりCa濃度とSi濃度を測定した。なお、溶液中には垂直方向にpHおよびCa, Si濃度の分布があると考えられるが、測定値はその平均値である。残渣に関しては、24時間の脱気乾燥を行い、TG-DTAによりCaCO₃量を測定した。また、サリチル酸メタノールへの溶分をC-S-H量とみなし、処理前後の質量差を測定することでこれを求めた¹⁾。なお、サリチル酸メタノールに溶解するC-S-Hは、Ca/Si比が1.0以上程度のC-S-Hであるとされており²⁾、本研究ではこれを高Ca型のC-S-Hと定義する。一方で、Ca/Si比が1.0未満程度と考えられる、サリチル酸メタノールに溶解しないC-S-Hを低Ca型C-S-Hと定義する。

3. 気相のCO₂ガス濃度がC-S-Hの炭酸化性状に及ぼす影響

(1) 残渣の分析結果および考察

サリチル酸メタノールに溶解する高Ca型のC-S-H量およびCaCO₃量の経時変化を図-2および図-3に示す。高Ca型C-S-H量に関しては、炭酸化開始直後に急激な低下が見られるものの、長時間が経過し、pHがほぼ平衡状態と考えられるまで低下しても、完全に炭酸化せず高Ca型C-S-Hの一部が残存する傾向が見られ、とくにCO₂ガス濃度0.05%において顕著であった。

高Ca型C-S-H量の経時変化におけるCO₂ガス濃度0.05%と0.5%の差異は大きい、CaCO₃量の経時変化における両者の差異は高Ca型C-S-H量におけるそれと比べ明らかに小さい。また、高Ca型C-S-Hの分解量に対して、CaCO₃の生成量は少ない。これらの原因として、Ca/Siモル比が低下したC-S-Hが生成しているものと考えられる。また、炭酸化0時間にお

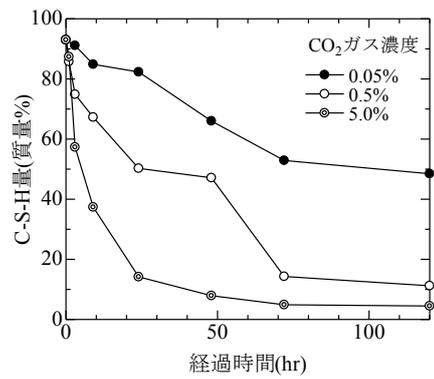


図-2 高Ca型C-S-H量の経時変化

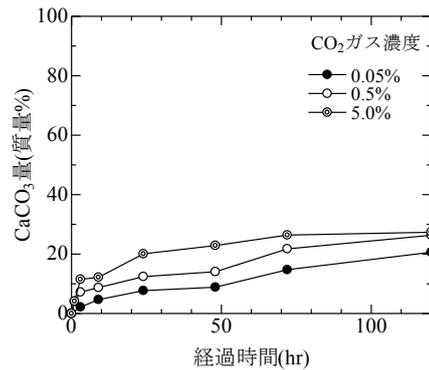
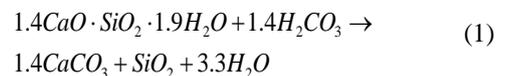


図-3 CaCO₃量の経時変化

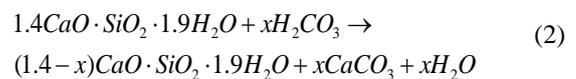
けるサリチル酸メタノールへの不溶分も、この低Ca型C-S-Hが混在しているためと考えられる。鈴木らは、Ca/Siモル比が1.0を下回るような低Ca型のC-S-Hでは、サリチル酸メタノールに部分的にしか溶解しないことを報告している²⁾。本研究においても炭酸化によりCa/Siモル比が低下したC-S-Hが生成し、サリチル酸メタノールへの不溶分として残存しているものと考えられ、この仮説を検証するため、低Ca型C-S-Hに関して以下に検討を行った。

(2) 低Ca型C-S-Hに関する検討

本研究で用いたCa/Siモル比1.4、H₂O/Siモル比1.9のC-S-Hに関して、完全にCaCO₃とSiO₂に分解するときのC-S-Hの炭酸化反応式は以下のように表わされる。



一方、低Ca型C-S-Hが生成される場合には、以下のような炭酸化反応式になるものと考えられる。



低Ca型C-S-Hが生成する場合、式(2)のようにCaCO₃は生成するものの、C-S-H中のSi量は変わらず、Caの割合のみが低下すると考えられる。本研究

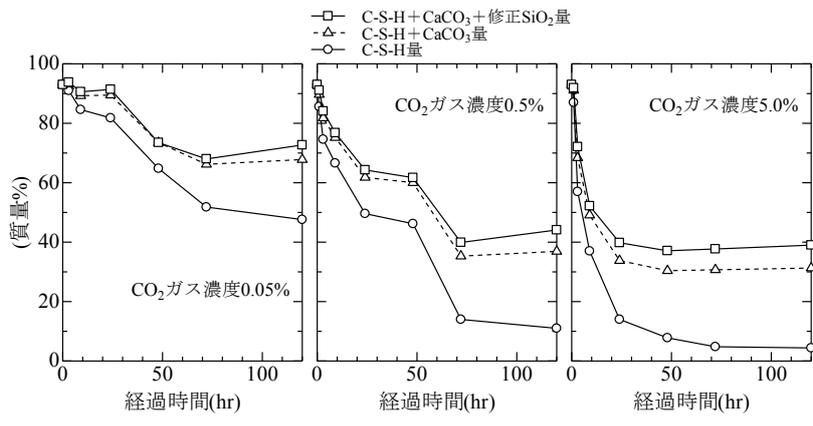


図-4 高Ca型C-S-H量, CaCO₃量, SiO₂量の経時変化

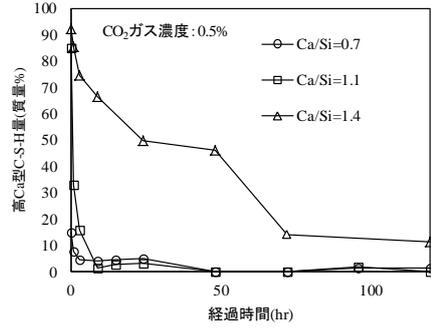


図-5 高Ca型C-S-H量の経時変化

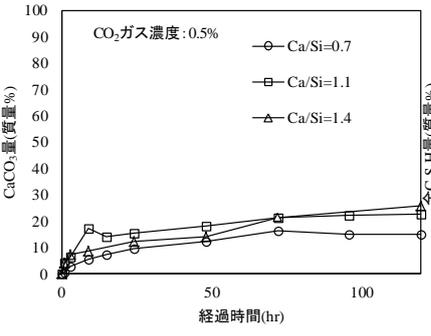


図-6 CaCO₃量の経時変化

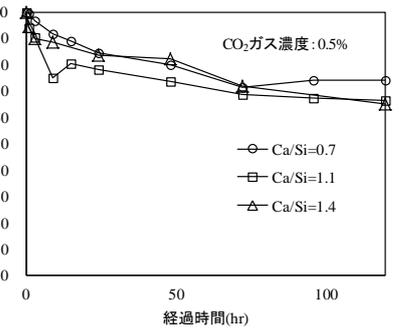


図-7 全C-S-H量の経時変化

の炭酸化実験においては、式(1)と式(2)の炭酸化反応が同時に生じていると推察されるが、生成する低Ca型C-S-HのCa/Si比を特定することは困難であり、サリチル酸メタノールへの不溶分になると考えられるSiO₂量を正確に推測することも難しい。そこで、式(1)のとおり完全分解の炭酸化反応が起こると仮定し、CaCO₃量の測定値からSiO₂量を計算した。

計算したSiO₂量を、高Ca型C-S-H量、CaCO₃量の測定値と併せて図-4に示す。図-4においては、100%との差分が、低Ca型のC-S-H量に相当すると考えられる。図より、CO₂ガス濃度が高いほど、より多くの低Ca型C-S-Hを生成していることが分かる。炭酸化が進むにつれてC-S-Hの分解速度が低下する現象に関しては、セメント水和物の炭酸化において他に類を見ない特徴的な現象であり、この原因については、炭酸化によって生成したSiO₂が関与している可能性が高いと考えられる。

4. Ca/Si比が異なるC-S-Hの炭酸化性状

(1) 残渣の分析結果および考察

CO₂ガス濃度0.5%の場合の高Ca型C-S-H量の経時変化を図-5に示す。図-5において、炭酸化0時間(C-S-H粉末を模擬細孔溶液に加えた後、炭酸化させず直ちにろ過したもの)の値を比較すると、Ca/Si比が1.4の場合には、サリチル酸メタノールに溶解する高Ca型C-S-Hの初期値は92%、1.1では85%、0.7では15%である。よって、Ca/Si比が低いほど、炭酸

化による分解を生じる以前から、低Ca型C-S-Hが大きい割合で混在しているものと考えられる。高Ca型C-S-Hに関しては、炭酸化開始直後から急激な低下が見られ、Ca/Si比0.7および1.1ではほぼすべての高Ca型C-S-Hが分解されている。しかし、Ca/Si比1.4においては、pHがほぼ平衡状態と考えられるまで低下しても、高Ca型C-S-Hは完全には炭酸化せず一部が残存しており、CO₂ガス濃度0.5%では11%の高Ca型C-S-Hが残存していた。

CO₂ガス濃度0.5%の場合のCaCO₃量の経時変化を図-6に示す。概ねの傾向として、Ca/Si比が高いほどCaCO₃生成量も多いといえるが、粉末試料1.0g中に含まれるCa量が異なるため、C-S-Hの炭酸化速度に関する検討は後述する。

(2) Ca/Si比の異なるC-S-Hの炭酸化性状

前章と同様に計算した低Ca型C-S-H量に対して、高Ca型C-S-H量を足し合わせた全C-S-H量の経時変化を、図-7に示す。全C-S-H量で比較すると、Ca/Si比の相違によるC-S-Hの炭酸化進行速度は大差がなく、また若干ではあるが、Ca/Si比が低いほど最終的なC-S-Hの残存量が多い結果となっている。全C-S-H量の最終値は、CO₂ガス濃度0.5%においてCa/Si比0.7で73.9%、1.1で66.5%、1.4で64.8%となった。Ca/Si比が高いC-S-Hの方が明らかにCaの含有量が多いことから、炭酸化に対する抵抗性が高いものと予想されたが、C-S-H量の分析からは、初期のCa/Si比が低いほど残存量も多い結果となった。よって、本研究の実験条件の範囲内においては、Ca/Si比の低い

C-S-Hの炭酸化速度は、Ca/Si比の高いC-S-Hの炭酸化速度と比べて大差がなく、pHが平衡値近くまで低下した場合には、むしろCa/Si比の低いC-S-Hの方が、最終的なC-S-H残存量が多い結果となった。炭酸化後のC-S-H残存のメカニズムは、炭酸化によって生じるシリカゲルによるC-S-Hの分解の阻害に起因すると推察されるが、Ca/Si比の低いC-S-Hの残存量が多いことの一因は、相対的にSiの含有量が多いためではないかと考えられる。

5. C-S-Hの炭酸化反応モデルによる数値シミュレーション

(1) モデルの概要

本稿では詳細は省略するが、溶液のpH遷移に関しては、以下に示す電気的中性条件を用いて計算を行った³⁾。ただし、Siに関しては、その存在形態が正確に把握できていないため、以下の計算では考慮に入れていない。

$$[Na^+] + [H^+] + 2[Ca^{2+}] = [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] \quad (3)$$

ここで、例えば、 $[Na^+]$ のように $[\]$ で囲んで書かれたものは、物質の濃度(mol/L)を表している。

気相から液相へのCO₂ガスの溶解速度式には以下に示す式を用いた。

$$q_{CO_2} = k_{CO_2} \cdot ([CO_2(aq)]_{SAT} - [CO_2(aq)]) \quad (4)$$

ここで、 q_{CO_2} : CO₂の溶解速度 (mmol/cm²/day), k_{CO_2} : CO₂の溶解速度係数 (cm/day), $[CO_2(aq)]_{SAT}$: 気相のCO₂ガス濃度とBunsenの吸収係数から算出される液相の飽和溶存CO₂濃度 (mmol/cm³), $[CO_2(aq)]$: 液相の溶存CO₂濃度 (mmol/cm³), である。Bunsenの吸収係数の値は25°Cで0.7586とした。

CaCO₃の沈殿および溶解については、以下の溶解度積に従うものとし、すなわちCaCO₃の沈殿および溶解は瞬時に平衡に達するとの仮定のもと計算を行った。なお、本研究においては、水および炭酸の解離、CaCO₃の沈殿および溶解、C-S-Hの分解に関して、活量を用いて計算を行った。

$$K_{SI} = [Ca^{2+}][CO_3^{2-}] \quad (5)$$

ここで、 K_{SI} : CaCO₃の溶解度積 (25°Cで 3.6×10^{-9}) である。

炭酸化によるC-S-Hの分解については、本研究における実験結果に基づき、以下のような仮定を設けることとした。

(a) SiO₂の存在がC-S-Hの分解を阻害すると仮定し、分解速度の減衰項を設ける。

(b) 低Ca型C-S-HのCa/Si比は不明であるため、炭酸化によって、初期Ca/Si比の2/3程度のCa/Si比を有するC-S-Hが生成すると仮定する (初期値1.4で0.9, 1.1で0.7)。

(c) 式(1)による完全分解と式(2)による部分分解が同時に生じ、係数は異なるものの、分解速度式は同一の形で表せると仮定する。

(d) 炭酸化により生成した低Ca型C-S-Hの分解速度は非常に緩やかであるため、ひとまずこの分解は考慮せず、無視するものとする。

以上の仮定に基づき、C-S-Hの炭酸化反応式は以下のように表せるものとした。

$$\frac{\partial M_{CSH}}{\partial t} = -k_{CSH} \cdot \exp(-\beta \cdot M_{SiO_2}) \cdot (M_{CSH})^a \cdot [H^+]^b \cdot [CO_3^{2-}]^c \quad (6)$$

ここで、 M_{CSH} : 固相におけるC-S-H量 (mmol), k_{CSH} : C-S-Hの分解速度係数 (cm^{9/2}/mmol^{3/2}/day), β : SiO₂によるC-S-Hの分解速度低減係数 (mmol⁻¹), M_{SiO_2} : 固相におけるSiO₂量 (mmol), $[H^+]$: 液相におけるH⁺濃度 (mmol/cm³), $[CO_3^{2-}]$: 液相におけるCO₃²⁻濃度 (mmol/cm³), $a \cdot b \cdot c$ はそれぞれの変数が反応速度に及ぼす影響の強さを表す乗数である。 β は -9.0 (mmol⁻¹)で一定、 k_{CSH} は、完全分解式(1)のとき 4.80×10^8 (cm^{9/2}/mmol^{3/2}/day)、部分分解式(2)のとき 2.16×10^9 (cm^{9/2}/mmol^{3/2}/day)とした。また、 $a=1.0$, $b=0.5$, $c=1.0$ とした。

液相中での移動を考慮する物質は全溶存CO₂, HCO₃⁻, CO₃²⁻, Ca²⁺とした。液相中における物質の移動に関して、空間に対しては有限要素法を、時間に対してはクランク・ニコルソン差分を用い、一次元濃度拡散 (Fickの第2法則) として計算を行った。時間増分DTは0.00001day (=0.864sec)とし、一次元要素の長さDXは0.01cmとした。数値解析で用いた拡散係数、溶解速度係数は各条件に依らず一定値とした。拡散係数は全溶存CO₂で2.0, HCO₃⁻で2.0, CO₃²⁻で2.5, Ca²⁺で0.79 ($\times 10^{-5}$ cm²/sec)とし、溶解速度係数は35 (cm/day)とした。

(2) 数値計算結果および考察

Ca/Si比0.7のC-S-Hに関しては、高Ca型C-S-H量が初期値の時点で15%と非常に少なく、数値解析と実験との比較を行うことが難しいと考えられたため、本稿ではCa/Si比1.1および1.4についてのみ、結果を報告する。CO₂ガス濃度0.5%の場合の、CaCO₃量、高Ca型C-S-H量、低Ca型C-S-H量の経時変化を、実験値と解析値を比較して、図-8から図-10に示す。

CaCO₃量の経時変化に関しては、解析値は比較的良好に実験値と一致しており、最終値におけるCaCO₃量の傾向 (Ca/Si=1.4 > Ca/Si=1.1) も表せている。高Ca型および低Ca型C-S-H量の経時変化に関しては、Ca/Si比1.4においては、比較的实验値と解析値の一致が見られる。

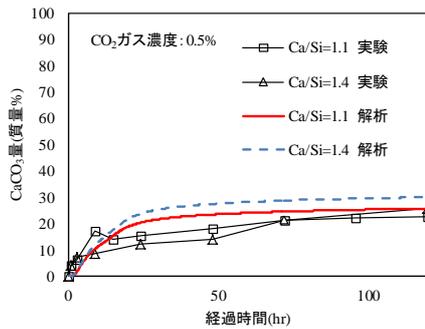


図-8 CaCO₃量の経時変化
(実験値と解析値との比較)

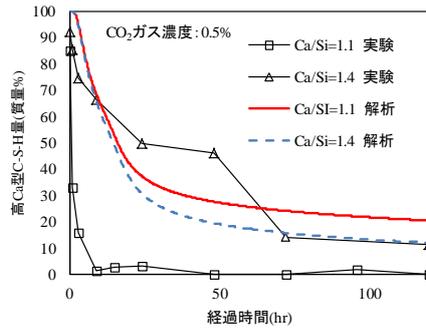


図-9 高Ca型C-S-H量の経時変化
(実験値と解析値との比較)

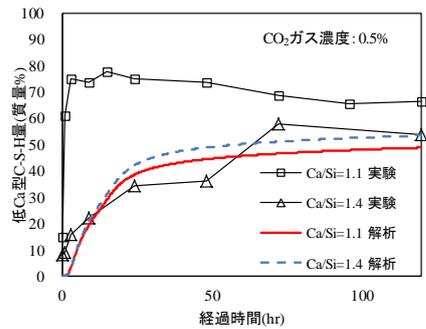


図-10 低Ca型C-S-H量の経時変化
(実験値と解析値との比較)

Ca/Si比1.1における高Ca型および低Ca型C-S-H量の経時変化に関しては、解析値は、高Ca型C-S-H量を大幅に過大評価し、低Ca型C-S-H量を大幅に過小評価している。さらには、Ca/Si比1.4における解析値と比べても、高Ca型C-S-H量を過大評価し、低Ca型C-S-H量を過小評価している。

前述のCaCO₃量が比較的一致しているにも関わらず、Ca/Si比1.1における高Ca型および低Ca型C-S-H量の解析値は、実験値と一致していない。この理由としては、まず設定した低Ca型C-S-HのCa/Si比(初期値1.1に対して0.7)が低すぎた可能性が考えられる。また、高Ca型C-S-H量を過大評価していることは、SiO₂による分解速度低減項の効果が大きく発揮されすぎているためと考えられ、すなわち、完全分解式(1)によるC-S-H分解量を過大に計算しているものと考えられる。

6. まとめと今後の課題

本研究における、実験的および数値解析的検討によって得られた結論と、今後の課題を以下に示す。

主要なセメント水和物であるC-S-Hは、炭酸化を受け、pHが平衡に近い状態まで低下しても、その一部が残存する。これは他のセメント水和物には見られない特徴的な現象であり、炭酸化により生成したSiO₂がC-S-Hの分解を阻害しているものと考えられ

る。

炭酸化によるC-S-Hの分解は、部分分解による低Ca型C-S-Hの変質を伴うものが主流的であり、Ca/Si比が高い状態から、直接CaCO₃とSiO₂に完全分解されるような反応は、あまり生じていないと推察された。C-S-Hの分解速度および残存量に及ぼす、CO₂ガス濃度の影響は確認されたが、本研究の範囲内では、初期Ca/Si比の影響はあまり見られなかった。

C-S-Hの炭酸化性状は、C-S-H中である程度のCa/Si比の高低の分布を伴いながら、全体としてはCa/Si比が緩やかに低下していくものと推察された。単純な炭酸化反応速度式でC-S-Hの分解を表現することは難しいが、残渣中のSiO₂量の定量方法を確立し、炭酸化後のC-S-HのCa/Si比の推定を行うなどして、モデルの改善を図っていく必要があると考えられる。

参考文献

- 1) 鈴木一孝ほか：コンクリートの耐久性評価を目的とした水和組織の分析手法に関する研究，コンクリート工学論文集，第1巻第2号，pp.39-49，1990。
- 2) 鈴木一孝ほか：低カルシウム C-S-H のキャラクターゼーション，セメント技術年報，No.42，pp.36-39，1988。
- 3) 石田剛朗，河合研至，市場大伍，佐藤良一：速度論に基づく高 pH 溶液中への二酸化炭素ガス溶解モデル，土木学会論文集 E，Vol.66，No.1，pp.80-93，2010。